

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.  
004831144

WPI Acc No: 1986-334485/198651

XRAM Acc No: C86-144871

XRPX Acc No: N86-249417

Deposition film formation using thermal energy - involves introducing silicon- and halogen- contg. cpds. with active species into film forming chamber

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 61248418	A	19861105	JP 8587639	A	19850425	198651 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8587639 A 19850425

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 61248418	A	15		

Abstract (Basic): JP 61248418 A

Method involves; introducing Si-and halogen-contg. cpds. and active species produced from film forming oxygen-contg. cpds. to cause chemical interaction with cpds., into film forming space respectively and the effecting thermal energy to cause chemical reaction to form the deposition film on substrate.

USE - Method is used for forming functional films. Partc., oxygen-contg. crystalline or amorphous deposition film used for semiconductor devices, light sensitive devices for electronic photograph, line sensors for image input, and camera devices.

Title Terms: DEPOSIT; FILM; FORMATION; THERMAL; ENERGY; INTRODUCING; SILICON; HALOGEN; CONTAIN; COMPOUND; ACTIVE; SPECIES; FILM; FORMING; CHAMBER

Derwent Class: L03; P83; S06; U11; U12

International Patent Class (Additional): C23C-016/24; G03C-005/08;

H01L-021/20; H01L-031/04

File Segment: CPI; EPI; EngPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02034318     \*\*Image available\*\*

FORMATION OF DEPOSITED FILM

PUB. NO.:     61-248418 [JP 61248418 A]

PUBLISHED:     November 05, 1986 (19861105)

INVENTOR(s):   ISHIHARA SHUNICHI

                 KANAI MASAHIRO

                 ONUKI YUKIHIKO

                 ODA TOSHIMICHI

                 SHIMIZU ISAMU

APPLICANT(s): CANON INC [000100] (A Japanese Company or Corporation), JP  
(Japan)

APPL. NO.:     60-087639 [JP 8587639]

FILED:           April 25, 1985 (19850425)

INTL CLASS:     [4] H01L-021/205; C23C-016/24; H01L-031/04; G03G-005/082

JAPIO CLASS:   42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 12.6 (METALS --  
Surface Treatment); 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business  
Machines)

JAPIO KEYWORD: R003 (ELECTRON BEAM); R004 (PLASMA); R096 (ELECTRONIC  
MATERIALS -- Glass Conductors)

JOURNAL:        Section: E, Section No. 493, Vol. 11, No. 99, Pg. 6, March  
27, 1987 (19870327)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To improve a film formation speed and the reproducibility and obtain a uniform film quality by a method wherein a compound containing silicon and halogen and an activation species produced from an oxygen containing compound for film formation are introduced into a film formation space and subjected to a chemical reaction by the application of a thermal energy to form deposited films on a substrate.

CONSTITUTION: A compound containing silicon and halogen and an activation species which is produced from a gaseous oxygen containing compound introduced into an activation space for film formation and, if necessary, an activation species produced from gaseous materials such as a silicon containing compound, a carbon containing compound, a germanium containing compound, hydrogen, a halogen compound, an inert gas and a compound containing impurities as its components are separately, or after being mixed together properly if necessary, introduced into a film formation space in which a substrate 11 is provided. Then a thermal energy is applied to the atmosphere in which the introduced compound containing silicon and halogen and the introduced activation species coexist to form an intermediate layer 12 on the substrate 11. With this constitution, a film formation speed and the reproducibility of the film formation are improved and an improved and uniform film quality can be obtained.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-248418

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月5日

H 01 L 21/205  
C 23 C 16/24  
H 01 L 31/04  
// G 03 G 5/082

7739-5F  
6554-4K  
6851-5F  
7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全15頁)

⑮ 発明の名称 堆積膜形成法

⑯ 特 願 昭60-87639

⑰ 出 願 昭60(1985)4月25日

⑱ 発 明 者	石 原	俊 一	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	金 井	正 博	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	大 貫	幸 彦	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キャノン株式会社内
⑱ 発 明 者	小 田	俊 理	東京都世田谷区深沢8-11-14-503	
⑱ 発 明 者	清 水	勇	横浜市緑区藤が丘2-41-21	
⑲ 出 願 人	キャノン株式会社		東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑳ 代 理 人	弁理士 荻上 豊規			

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

堆積膜形成法

## 2. 特許請求の範囲

基体上に堆積膜を形成する為の成膜空間内にケイ素とヘロゲンを含む化合物と、該化合物と化学的相互作用をする成膜用の酸素含有化合物より生成される活性種とを夫々導入し、これらに熱エネルギーを作用させて化学反応させる事によつて、前記基体上に堆積膜を形成する事を特徴とする堆積膜形成法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔発明の属する技術分野〕

本発明は酸素を含有する堆積膜、とりわけ機能性膜、殊に半導体デバイス、電子写真用の感光デバイス、画像入力用のラインセンサー、撮像デバイス、光起電力素子などに用いる非晶質乃至は結晶質の酸素を含有する堆積膜を形成する方法に関する。

〔従来技術の説明〕

従来、半導体デバイス、電子写真用感光デバイス、画像入力用ラインセンサー、撮像デバイス光起電力素子等に使用する素子部材として、酸素を含有する幾種類かのアモルファスシリコン(以後単に「a-SiO」と表記する。)膜が提案され、その中のいくつかは実用に付されている。そして、そうしたa-SiO膜とともにそれ等a-SiO膜の形成法についてもいくつか提案されていて、真空蒸着法、イオンプレーティング法、いわゆるCVD法、プラズマCVD法、光CVD法等があり、中でもプラズマCVD法は至適なものとして実用に付され、一般に広く用いられている。

ところで従来のa-SiO膜は、例えばプラズマCVD法により得られるものは特性発現性に富み一応満足のゆくものとされてはいるものの、それであつても、確固たる当該製品の成立に要求される、電気的、光学的、光導電的特性、繰返し使用についての耐疲労特性、使用環境特性の点、経時的安定性および耐久性の点、そして更

に均質性の点の全ての点を結じて満足せしめる、という課題を解決するには未だ間のある状態のものである。

その原因は、目的とする  $\alpha$ -SiO 膜が、使用する材料もさることながら、単純な層堆積操作で得られるという類のものでなく、就中の工程操作に熟練的工夫が必要とされるところが大きい。

因みに、例えば、いわゆる CVD 法の場合、O 系及び Si 系気体材料を希釈した後いわゆる不純物を混入し、ついで 500 ~ 650 °C といつた高温で熱分解することから、所望の  $\alpha$ -SiO 膜を形成するについては厳密な工程操作と制御が要求され、ために装置も複雑となつて可成りコスト高のものとなるが、そうしたところで均質にして前述したような所望の特性を具有する  $\alpha$ -SiO 膜製品を定常的に得ることは極めてむずかしく、したがって工業的規模には採用し難いものである。

また、前述したところの、至適な方法として一般に広く用いられているプラズマ CVD 法であ

ターに対応し得るように設計しなければならない。こうしたことから、プラズマ CVD 法については、それが今のところ至適な方法とされてはいるものの、上述したことから、所望の  $\alpha$ -SiO 膜を量産するとなれば装置に多大の設備投資が必要となり、そうしたところで尚量産のための工程管理項目は多く且つ複雑であり、工程管理許容幅は狭く、そしてまた装置調整が微妙であることから、結局は製品をかなりコスト高のものにしてしまふ等の問題がある。

また一方には、前述の各種デバイスが多様化して来ており、そのための素子部材即ち、前述した各種特性等の要件を総じて満足すると共に適用対象、用途に相応し、そして場合によつてはそれが大面積化されたものである、安定な  $\alpha$ -SiO 膜製品を低コストで定常的に供給されることが社会的要求としてあり、この要求を満たす方法、装置の開発が切望されている状況がある。

これらのことは、他の例えば窒化シリコン膜、炭化シリコン膜、等の素子部材についてもまた

つても、工程操作上のいくつかの問題、そしてまた設備投資上の問題が存在する。工程操作については、その条件は前述の CVD 法よりも更に複雑であり、一般化するには至難のものである。即ち、例えば、基体温度、導入ガスの流量並びに流量比、層形成時の圧力、高周波電力、電極構造、反応容器の構造、排気速度、プラズマ発生方式の相互関係のパラメーターをとつてみても既に多くのパラメーターが存在し、この他にもパラメーターが存在するわけであつて、所望の製品を得るについては厳密なパラメーターの選択が必要とされ、そして厳密に選択されたパラメーターであるが故に、その中の 1 つの構成因子、とりわけそれがプラズマであつて、不安定な状態になりでもすると形成される膜は著しい悪影響を受けて製品として成立し得ないものとなる。そして装置については、上述したように厳密なパラメーターの選択が必要とされることから、構造はおのずと複雑なものとなり、装置規模、種類が交れば個々に厳選されたパラメ

たりである。

#### [ 発明の目的 ]

本発明は、半導体デバイス、電子写真用感光デバイス、画像入力<sup>用</sup>ラインセンサー、撮像デバイス、光起電力素子等に使用する従来の素子部材及びその製法について、上述の諸問題を解決し、上述の要求を満たすようにすることを目的とするものである。

すなわち、本発明の主たる目的は、電氣的、光學的、光導電的特性が殆んどの使用環境に依存することなく実質的に常時安定しており、優れた耐光疲勞性を有し、繰返し使用にあつても劣化現象を起さず、優れた耐久性、耐濕性を有し、残留電位の問題を生じない均一にして均質な改善された  $\alpha$ -SiO 膜素子部材を提供することにある。

本発明の他の目的は、形成される膜の諸特性、成膜速度、再現性の向上及び膜品質の均一化、均質化を図りながら、膜の大面積化に適し、膜の生産性の向上及び量産化を容易に達成するこ

とのできる前述の改善された $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>膜素子部材の新規な製造法を提供することにある。

#### 〔発明の構成〕

本発明の上述の目的は、基体上に堆積膜を形成する為の成膜空間内に、ケイ素とハロゲンを含む化合物と、該化合物と化学的相互作用をする、成膜用の酸素含有化合物より生成される活性種とを夫々導入し、これらに熱エネルギーを作用させて化学反応させる事によつて、前記基体上に堆積膜を形成することにより達成される。

本発明の方法は、成膜空間においてプラズマを生起させることを行なわずして、ケイ素とハロゲンを含む化合物と、該化合物と化学的に相互作用する成膜用の酸素含有化合物より生成される活性種との共存下に於いて、これ等に熱エネルギーを作用させることにより、これ等による化学的相互作用を生起させ、或いは更に促進増幅させることにより所望の堆積膜を形成せしめるといふものであつて、本発明の方法にあつては、形成される堆積膜が、成膜中にエッチン

膜厚等を制御し易くすることができる。

本発明の方法が従来のCVD法と区別される点の1つは、あらかじめ成膜空間とは異なる空間（以下、活性化空間という）に於いて活性化された活性種を使うところであり、このことにより、従来のCVD法より成膜速度を飛躍的に飛ばすことができ、加えて堆積膜形成の際の基体温度も一層の低温化を図ることが可能になり、膜品質の安定した堆積膜を工業的に大量に、しかも低コストで提供できる。

本発明の方法においては、堆積膜形成原料となる酸素含有化合物を活性化空間において活性化し、活性種を生成せしめる。そして、生成した活性種を活性化空間から成膜空間へ導入し、成膜空間において堆積膜を形成するものである。従つて、該活性種の構成要素が、成膜空間で形成される堆積膜を構成する成分を構成するものとなる。本発明の方法においては、所望に従つて活性種を適宜選択して使用するものであり、生産性及び取扱い易さなどの点から、通常はそ

の作用、或いはその他の例えば異常放電作用などによる悪影響を受けることはない。

又、本発明の方法は、成膜空間の雰囲気温度、基体温度を所望に従つて任意に制御することにより、より安定したCVD法たり得るものである。

本発明においてケイ素とハロゲンを含む化合物及び成膜用の酸素含有化合物に作用し、これ等の間で化学反応させるための熱エネルギーは、成膜空間の少なくとも基体近置部分乃至は成膜空間全体に作用されるものであり、使用する熱源に特に制限はなく、抵抗加熱等の発熱体による加熱、高周波加熱などの従来公知の加熱媒体を用いることができる。あるいは、光エネルギーから転換された熱エネルギーを使用することもできる。また、所望により、熱エネルギーに加えて光エネルギーを併用することができる。光エネルギーは、適宜の光学系を用いて基体の全体に照射することができるし、あるいは所望部分のみに選択的制御的に照射することもできるため、基体上における堆積膜の形成位置及び

の寿命が0.1秒以上のものを用いるが、より好ましくは1秒以上、最適には10秒以上のものを用いるのが望ましい。

又、本発明の方法において用いるケイ素とハロゲンを含む化合物は、成膜空間に導入され、熱エネルギーの作用により励起されて、活性化空間から成膜空間へ同時に導入される前述の活性種と化学的相互作用を起して、例えばエネルギーを付与したり、化学反応を起こしたりして、堆積膜の形成を促す作用を系中で呈する。従つて、ケイ素とハロゲンを含む化合物の構成要素は、形成される堆積膜の構成要素と同一であつてもよく、また異なつていてもよい。

本発明の方法において使用する酸素含有化合物は、活性化空間に導入する以前に既に気体状態となつているか、あるいは気体状態とされていることが好ましい。例えば液状及び固状の化合物を用いる場合、化合物供給源に適宜の気化装置を接続して化合物を気化してから活性化空間に導入することができる。

酸素含有化合物としては、酸素( $O_2$ )、オゾン( $O_3$ )等の酸素単位成分の化合物、並びに酸素と酸素以外の原子の1種又は2種以上とを構成原子とする化合物が挙げられる。前記酸素以外の原子としては、水素(H)、ハロゲン( $X=F, Cl, Br$ 又は $I$ )、イオン(S)、炭素(C)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、等があり、この他周期律表各族に属する元素の原子のうち酸素と化合し得る原子であるならば使用することができる。

因みに、例えばOとHを含む化合物としては、 $H_2O$ 、 $H_2O_2$ 等、OとSを含む化合物としては、 $SO_2$ 、 $SO_3$ 等の酸化物類、OとCを含む化合物としては、 $CO$ 、 $CO_2$ 等の酸化物等、OとSiを含む化合物としては、ジシロキサン( $H_3SiOSiH_3$ )、トリシロキサン( $H_3SiOSiH_2OSiH_3$ )等のシロキサン類( $(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$ 、 $CH_3Si(OCOCH_3)_3$ 等のオルガノアセトキシシラン、 $(CH_3)_3SiOCH_3$ 、 $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$ 、 $CH_3Si(OCH_3)_3$ 等のアルキルアルコキシシラン、 $(CH_3)_3SiOH$ 、 $(CH_3)_2(C_6H_5)SiOH$ 、

$(C_2H_5)_2Si(OH)_2$ 等のオルガノシラノール等、OとGeを含む化合物としてはGeの酸化物類、水酸化物類、ゲルマニウム酸類、 $H_3GeOGeH_3$ 、 $H_3GeOGeH_2O-GeH_3$ 等の有機ゲルマニウム化合物等が挙げられる。

これらの酸素含有化合物は、1種を使用してもあるいは2種以上を併用してもよい。

本発明の方法において、成膜空間に導入するケイ素とハロゲンを含む化合物としては、例えば鎖状又は環状シラン化合物の水素原子の一部乃至全部をハロゲン原子で置換した化合物を用いることができ、具体的には、例えば $Si_uY_{2u+2}$ ( $u$ は1以上の整数、 $Y$ はF、Cl、Br及びIより選択される少なくとも1種以上の元素である。)で示される鎖状ハロゲン化ケイ素、 $Si_vY_{2v}$ ( $v$ は3以上の整数、 $Y$ は前述の意味を有する。)で示される環状ハロゲン化ケイ素、 $Si_uBr_xY_y$ ( $u$ 及び $Y$ は前述の意味を有する。 $x+y=2u$ 又は $2u+2$ である。)で示される鎖状又は環状化合物などが挙げられる。

具体的には例えば $SiF_4$ 、 $(SiF_2)_2$ 、 $(SiF_2)_6$ 、 $(SiF_2)_8$ 、 $Si_2F_6$ 、 $Si_3F_8$ 、 $SiH_2F_2$ 、 $SiCl_4$ 、 $(SiCl_2)_2$ 、 $SiBr_4$ 、 $(SiBr_2)_2$ 、 $Si_2Cl_6$ 、 $Si_2Br_6$ 、 $SiHCl_3$ 、 $SiHBr_3$ 、 $SiH_2I_2$ 、 $Si_2Cl_6F_2$ などのガス状態の又は容易にガス化し得るものが挙げられる。

又、本発明の方法においては、前記ケイ素とハロゲンを含む化合物に加えて、必要に応じてケイ素単体等他のケイ素含有化合物、水素、ハロゲン含有化合物(例えば $F_2$ ガス、 $Cl_2$ ガス、ガス化した $Br_2$ 、 $I_2$ 等)などを併用することができる。

本発明の方法において、活性化空間で活性種を生成させるについては、各々の条件、装置を考慮してマイクロ波、RF、低周波、DC等の電気エネルギー、ヒーター加熱、赤外線加熱等による熱エネルギー、光エネルギーなどの活性化エネルギーが使用できる。即ち、活性化空間で前述の酸素含有化合物に熱、光、放電などの活性化エネルギーを加えることにより活性種を生成することができる。

本発明の方法において、成膜空間に導入される前述の酸素含有化合物より生成される活性種の量と、前述のケイ素とハロゲンを含む化合物の量との割合は成膜条件、活性種の種類などで所望に従つて適宜決めるが、好ましくは10:1~1:10(導入流量比)とするのが適当である。

本発明の方法において、酸素含有化合物の他に、成膜のための原料として水素ガス、ハロゲン化合物(例えば $F_2$ ガス、 $Cl_2$ ガス、ガス化した $Br_2$ 、 $I_2$ 等)、ヘリウム、アルゴン、ネオン等の不活性ガス、また堆積膜形成用の化学物質としてケイ素含有化合物、炭素含有化合物、ゲルマニウム含有化合物などを活性化空間に導入して用いることもできる。これらの原料ガスの複数をを用いる場合には、予め混合して活性化空間内に導入することもできるし、あるいはこれらの原料化学物質を夫々独立した供給源から各個別に供給し、活性化空間に導入することもできるし、又、個々に個別の活性空間に導入して、夫々活

性化することもある。

活性化空間に導入しうる前記ケイ素含有化合物としては、ケイ素に水素、ハロゲン、あるいは炭化水素基などが結合したシラン類及びシロキサン類等を用いることができる。とりわけ鎖状及び環状のシラン化合物、この鎖状及び環状のシラン化合物の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換した化合物などが好適である。

具体的には、例えば、 $\text{SiH}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Si}_3\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$ 等の $\text{Si}_p\text{H}_{2p+2}$  ( $p$ は1以上好ましくは1~15より好ましくは1~10の整数である。)で示される直鎖状シラン化合物、 $\text{SiH}_3\text{SiH}(\text{SiH}_3)\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_3\text{SiH}(\text{SiH}_3)\text{Si}_3\text{H}_7$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_5\text{SiH}(\text{SiH}_3)\text{Si}_3\text{H}_9$ 等の $\text{Si}_p\text{H}_{2p+2}$  ( $p$ は前述の意味を有する。)で示される分岐を有する鎖状シラン化合物、これら直鎖状又は分岐を有する鎖状のシラン化合物の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換した化合物、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_4\text{H}_8$ ,  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$ ,  $\text{Si}_6\text{H}_{12}$ 等の $\text{Si}_q\text{H}_{2q}$  ( $q$ は3以上好ましくは3~6の整数である。)で示される

水素化合物としては、例えば炭素数1~5の飽和炭化水素、炭素数2~5のエチレン系炭化水素、炭素数2~4のアセチレン系炭化水素等、具体的には、飽和炭化水素としてはメタン( $\text{CH}_4$ )、エタン( $\text{C}_2\text{H}_6$ )、プロパン( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、 $n$ -ブタン( $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ )、ペンタン( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ )、エチレン系炭化水素としてはエチレン( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、プロピレン( $\text{C}_3\text{H}_6$ )、ブテン-1( $\text{C}_4\text{H}_8$ )、ブテン-2( $\text{C}_4\text{H}_8$ )、イソブチレン( $\text{C}_4\text{H}_8$ )、ペンテン( $\text{C}_5\text{H}_{10}$ )、アセチレン系炭化水素としてはアセチレン( $\text{C}_2\text{H}_2$ )、メチルアセチレン( $\text{C}_3\text{H}_4$ )、ブテン( $\text{C}_4\text{H}_6$ )等が挙げられる。

ハロゲン置換炭化水素化合物としては、前記した炭化水素化合物の構成成分である水素の少なくとも1つをF、Cl、Br、Iで置換した化合物を挙げることができ、殊にF、Clで水素が置換された化合物が有効なものとして挙げられる。水素を置換するハロゲンとしては、1つの化合物の中で1種でも2種以上であつてもよい。

有機ケイ素化合物として、本発明に於いて使用される化合物としてはオルガノシラン、オル

環状シラン化合物、該環状シラン化合物の水素原子の一部又は全部を他の環状シラニル基及び/又は鎖状シラニル基で置換した化合物、上記例示したシラン化合物の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換した化合物の例として $\text{SiH}_3\text{F}$ ,  $\text{SiH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{SiH}_3\text{Br}$ ,  $\text{SiH}_3\text{I}$ 等の $\text{Si}_r\text{H}_s\text{X}_t$  ( $X$ はハロゲン原子、 $r$ は1以上好ましくは1~10、より好ましくは3~7の整数、 $s+t=2r+2$ 又は $2r$ である。)で示されるハロゲン置換鎖状又は環状シラン化合物などである。これらの化合物は、1種を使用してもあるいは2種以上を併用してもよい。

また、活性化空間に導入される前記炭素含有化合物としては、鎖状又は環状の飽和又は不飽和炭化水素化合物、炭素と水素を主構成原子とし、この他ケイ素、ハロゲン、イオウ等の1種又は2種以上を構成原子とする有機化合物、炭化水素基を構成成分とする有機ケイ素化合物などのうち、気体状態のものか、容易に気化し得るものを用いるのが好適である。このうち、炭化

ガノハロゲンシラン等を挙げることができる。オルガノシラン、オルガノハロゲンシランとしては、夫々一般式、 $\text{RnSiH}_{4-n}$ ,  $\text{RmSiX}_{4-m}$  (但し、 $R$ :アルキル基、アリール基、 $X$ :F、Cl、Br、I、 $n=1, 2, 3, 4$ ,  $m=1, 2, 3$ )

で表わされる化合物であり、代表的には、アルキルシラン、アリールシラン、アルキルハロゲンシラン、アリールハロゲンシランを挙げることができる。

具体的には、

オルガノクロルシランとしては、

トリクロルメチルシラン	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$
ジクロルジメチルシラン	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$
クロルトリメチルシラン	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$
トリクロルエチルシラン	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$
ジクロルジエチルシラン	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$

オルガノクロルフルオルシランとしては、

クロルジフルオルメチルシラン	$\text{CH}_3\text{SiF}_2\text{Cl}$
ジクロルフルオルメチルシラン	$\text{CH}_3\text{SiFCl}_2$
クロルフルオルジメチルシラン	$(\text{CH}_3)_2\text{SiFCl}$

クロルエチルジフルオルシラン	$(C_2H_5)_2SiF_2Cl$
ジクロルエチルフルオルシラン	$C_2H_5SiFCl_2$
クロルジフルオルプロピルシラン	$C_3H_7SiF_2Cl$
ジクロルフルオルプロピルシラン	$C_3H_7SiCl_2$

オルガノシランとしては、

テトラメチルシラン	$(CH_3)_4Si$
エチルトリメチルシラン	$(CH_3)_3SiC_2H_5$
トリメチルプロピルシラン	$(CH_3)_3SiC_3H_7$
トリエチルメチルシラン	$CH_3Si(C_2H_5)_3$
テトラエチルシラン	$(C_2H_5)_4Si$

オルガノヒドロゲノシランとしては、

メチルシラン	$CH_3SiH_3$
ジメチルシラン	$(CH_3)_2SiH_2$
トリメチルシラン	$(CH_3)_3SiH$
ジエチルシラン	$(C_2H_5)_2SiH_2$
トリエチルシラン	$(C_2H_5)_3SiH$
トリプロピルシラン	$(C_3H_7)_3SiH$
ジフェニルシラン	$(C_6H_5)_2SiH_2$

オルガノフルオルシランとしては、

トリフルオルメチルシラン	$CH_3SiF_3$
--------------	-------------

ジフルオルジメチルシラン	$(CH_3)_2SiF_2$
フルオルトリメチルシラン	$(CH_3)_3SiF$
エチルトリフルオルシラン	$C_2H_5SiF_3$
ジエチルジフルオルシラン	$(C_2H_5)_2SiF_2$
トリエチルフルオルシラン	$(C_2H_5)_3SiF$
トリフルオルプロピルシラン	$(C_3H_7)_3SiF_3$

オルガノプロムシランとしては、

プロムトリメチルシラン	$(CH_3)_3SiBr$
ジプロムジメチルシラン	$(CH_3)_2SiBr_2$

等が挙げることができ、この他に

オルガノポリシランとして、

ヘキサメチルジシラン	$[(CH_3)_3Si]_2$
------------	------------------

オルガノジシランとして、

ヘキサメチルジシラン	$[(CH_3)_3Si]_2$
ヘキサプロピルジシラン	$[(C_3H_7)_3Si]_2$

等も使用することができる。

これらの炭素含有化合物は、1種を用いてもあるいは2種以上を併用してもよい。

また活性化空間に導入されるゲルマニウム含有化合物としては、ゲルマニウムに水素、ハロ

ゲンあるいは炭化水素基などが結合した無機乃至は有機のゲルマニウム化合物を用いることができ、例えば  $Ge_aH_b$  ( $a$  は1以上の整数、 $b = 2a + 2$  又は  $2a$  である。) で示される鎖状乃至は環状水素化ゲルマニウム、この水素化ゲルマニウムの重合体、前記水素化ゲルマニウムの水素原子の一部乃至は全部をハロゲン原子で置換した化合物、前記水素化ゲルマニウムの水素原子の一部乃至は全部を例えばアルキル基、アリール基等の有機基及び所望によりハロゲン原子で置換した化合物等の有機ゲルマニウム化合物、その他ゲルマニウム化合物等を挙げることができる。

具体的には、例えば  $GeH_4$ 、 $Ge_2H_6$ 、 $Ge_3H_8$ 、 $n-Ge_nH_{2n+2}$ 、 $tert-Ge_nH_{2n+2}$ 、 $Ge_3H_8$ 、 $Ge_3H_{10}$ 、 $GeH_3F$ 、 $GeH_3Cl$ 、 $GeH_2F_2$ 、 $H_2GeF_3$ 、 $Ge(CH_3)_4$ 、 $Ge(C_2H_5)_4$ 、 $Ge(C_6H_5)_4$ 、 $Ge(CH_3)_3F$ 、 $GeF_2$ 、 $GeF_4$ 、 $GeS$  等が挙げられる。これらのゲルマニウム含有化合物は1種を使用してもあるいは2種以上を併用してもよい。

また本発明の方法により形成される堆積膜は、成膜中又は成膜後に不純物元素でドーピングすることが可能である。使用する不純物元素としては、p型不純物として、周期律表第Ⅲ族Aの元素、例えばB、Al、Ga、In、Tl等が好適なものとして挙げられ、n型不純物としては、周期律表第Ⅴ族Aの元素、例えばP、As、Sb、Bi等が好適なものとして挙げられるが、特にB、Ga、P、Sb等が最適である。ドーピングせしめる不純物の量は、所望の電気的・光学的特性に応じて適宜決定する。

かかる不純物元素を成分として含む物質(不純物導入用物質)としては、常温常圧でガス状態であるか、あるいは少なくとも堆積膜形成条件下で気体であり、適宜の気化装置で容易に気化し得る化合物を選択するのが好ましい。この様な化合物としては、 $PH_3$ 、 $P_2H_4$ 、 $PF_3$ 、 $PF_5$ 、 $PCl_3$ 、 $AsH_3$ 、 $AsF_3$ 、 $AsF_5$ 、 $AsCl_3$ 、 $SbH_3$ 、 $SbF_3$ 、 $SiH_4$ 、 $BF_3$ 、 $BCl_3$ 、 $BBr_3$ 、 $B_2H_6$ 、 $B_4H_{10}$ 、 $B_5H_9$ 、 $B_3H_{11}$ 、 $B_6H_{10}$ 、 $B_6H_{12}$ 、 $AlCl_3$ 等を挙げることがで



きる。不純物元素を含む化合物は1種用いても2種以上併用してもよい。

不純物導入用物質は、ガス状態で直接、または前述のケイ素とハロゲンを含む化合物等と混合して成膜空間に導入してもよく、あるいは、活性化空間で活性化した後成膜空間へ導入してもよい。

不純物導入用物質を活性化するには、活性種を生成する前述の活性化エネルギーを適宜選択して採用することができる。不純物導入用物質を活性化して生成される活性種(PN)は、前記活性種と予め混合するか又は単独で成膜空間に導入する。

次に、本発明の方法の内容を、具体例として電子写真用像形成部材および半導体デバイスの場合をもつて説明する。

第1図は、本発明によつて得られる典型的な電子写真用像形成部材としての光導電部材の構成例を説明するための模式図である。

第1図に示す光導電部材10は、電子写真用像

化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルム又はシート、ガラス、セラミック、紙等が挙げられる。これらの電気絶縁性支持体は、好適には少なくともその一方の表面を導電処理し、該導電処理された表面側に他の層を設けるのが望ましい。

例えばガラスであれば、その表面にNiCr, Al, Cr, Mo, Au, Ir, Nb, Ta, V, Ti, Pt, Pd,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , ITO( $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ )等の薄膜を設けることによつて導電処理し、あるいはポリエステルフィルム等の合成樹脂フィルムであれば、NiCr, Al, Ag, Pb, Zn, Ni, Au, Cr, Mo, Ir, Nb, Ta, V, Ti, Pt等の金属で真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング等で処理し、又は前記金属でラミネート処理して、その表面を導電処理する。支持体の形状は、円筒状、ベルト状、板状等、任意の形状とすることができる。用途、所望によつて、その形状は適宜に決めることのできるものであるが、例えば、第1図の光導電部材10を電子写真用像形成部材として使

形成部材として適用し得るものであつて、光導電部材用としての支持体11の上に、必要に応じて設けられる中間層12、及び感光層13で構成される層構成を有している。

光導電部材10の製造にあつては、中間層12又は/及び感光層13を本発明の方法によつて作成することができる。更に、光導電部材10が感光層13の表面を化学的、物理的に保護する為に設けられる保護層、或いは電気的耐圧力を向上させる目的で設けられる下部障壁層又は/及び上部障壁層を有する場合には、これ等の層を本発明の方法で作成することもできる。

支持体11としては、導電性のものであつても、また電気絶縁性であつてもよい。導電性支持体としては、例えば、NiCr、ステンレス、Al, Cr, Mo, Au, Ir, Nb, Ta, V, Ti, Pt, Pd等の金属又はこれ等の合金が挙げられる。

電気絶縁性支持体としては、例えば、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルローズアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩

用するのであれば、連続高速複写の場合には、無端ベルト状又は円筒状とするのが望ましい。

中間層12は、例えば支持体11の側から感光層13中へのキャリアの流入を効果的に阻止し且つ電磁波の照射によつて感光層13中に生じ、支持体11の側に向つて移動するフォトキャリアの感光層13の側から支持体11の側への通過を容易に許す機能を有する。

この中間層12は、例えばシリコン原子(Si)を母体とし、必要に応じて水素(H)及び/又はハロゲン(X)、並びに酸素(O)を構成原子とするアモルファスシリコン(以下、a-Si(H, X, O)と記す。)で構成されると共に、電気伝導性を支配する物質として、例えばホウ素(B)等のp型不純物あるいはリン(P)等のn型不純物を含有している。

本発明の方法において、中間層12中に含有せしめるB、P等の伝導性を支配する物質の量とは、好適には、 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^4$  atomic ppm とするが、より好適には  $0.5 \sim 1 \times 10^4$  atomic ppm、最

適には  $1 \sim 5 \times 10^3$  atomic ppm とするのが望ましい。中間層12の構成成分と感光層13の構成成分が類似、或いは同じである場合には、中間層12の形成に続けて感光層13の形成まで連続的に行なうことができる。その場合には、中間層形成用の原料として、ケイ素とハロゲンを含む化合物と、活性化空間に導入された成膜用の気体状態の酸素含有化合物より生成される活性種、あるいは必要に応じてケイ素含有化合物、炭素含有化合物、ゲルマニウム含有化合物、酸素、ハロゲン化合物、不活性ガス、及び不純物元素を成分として含む化合物のガス等より生成される活性種と、を夫々別々に或いは適宜必要に応じて混合して支持体11の設置してある成膜空間に導入し、前記ケイ素とハロゲンを含む化合物と前記活性種が共存する雰囲気中に熱エネルギーを用いることにより、前記支持体11上に中間層12を形成せしめる。

中間層12の層厚は、好ましくは、 $3 \times 10^{-3} \sim 10 \mu$  とするが、より好適には  $4 \times 10^{-3} \sim 8 \mu$ 、最適には

前述の成膜用の化学物質より生成される活性種と、あるいは必要に応じて不活性ガス、又は不純物元素を成分として含む化合物のガス等とを成膜空間に導入し、熱エネルギーを作用させて支持体11上に形成された中間層12の上に感光層13を形成せしめる。

第2図は、本発明の方法を実施して作製される、不純物元素でドーピングされたa-Si堆積膜を利用したPIN型ダイオード・デバイスの典型例を示した模式図である。

図中、21は基体、22及び27は薄膜電極、23は半導体膜であり、n型半導体層24、i型半導体層25、p型半導体層26によつて構成される。28は外部電気回路装置と統合される導線である。

これ等の半導体層24、25、26は、a-Si(H,X)、a-Si(O,H,X)、a-SiGe(O,H,X)等で構成され、本発明の方法は、これらの半導体層24、25、26のいずれの層の作成に於いても適用することができるが、殊に半導体層26を本発明の方法で作成することにより、変換効率を高めることが

$5 \times 10^{-3} \sim 5 \mu$  とするのが望ましい。

感光層13は、例えばa-Si(H,X)で構成され、レーザー光の照射によつてフォトリヤリヤを発生する電荷発生機能と、該電荷を輸送する電荷輸送機能の両機能を有する。

感光層13の層厚としては、好ましくは、 $1 \sim 100 \mu$  とするが、より好適には  $1 \sim 80 \mu$ 、最適には  $2 \sim 50 \mu$  とするのが望ましい。

感光層13は、ノンドーパのa-Si(H,X)で構成されるが、必要に応じて酸素原子、あるいは、所望により中間層12に含有される伝導特性を支配する物質の極性とは別の極性(例えばn型)の伝導特性を支配する物質を含有せしめてもよいし、あるいは、中間層12に含有される伝導特性を支配する物質の実際の量が多い場合には、該量よりも一段と少ない量にして同極性の伝導性を支配する物質を含有せしめてもよい。

感光層13を本発明の方法によつて形成する場合には、中間層12の形成の場合と同様に行なわれる。即ち、ケイ素とハロゲンを含む化合物と、

できる。

基体21としては導電性のもの、半導電性のもの、或いは電気絶縁性のものが使用できる。基体21が導電性である場合には、薄膜電極22は省略しても差支えない半導電性基板としては、例えば、Si, Ge, GaAs, ZnO, ZnS等の半導体が挙げられる。薄膜電極22、27は、例えば、NiCr, Al, Cr, Mo, Au, Ir, Nb, Ta, V, Ti, Pt, Pd, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ITO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SnO<sub>2</sub>)等の薄膜を、真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング等の処理で基体21上に設けることによつて得られる。電極22、27の層厚は、好ましくは  $30 \sim 5 \times 10^4 \text{ \AA}$  とするが、より好ましくは  $10^2 \sim 5 \times 10^3 \text{ \AA}$  とするのが望ましい。

前記の半導体層を構成する膜体を必要に応じてn型又はp型とするについては、層形成の際に、不純物元素のうちn型不純物又はp型不純物、あるいは両不純物を形成される層中にその量を制御し乍らドーピングすることによつて形成する。

本発明方法によりn型、i型及びp型の半導体層を形成する場合、該半導体層の何れかの1つの層乃至は全部の層を本発明の方法により形成することができる。即ち、成膜空間にケイ素とハロゲンを含む化合物を導入する。

また、これとは別に、気体状態の酸素含有化合物と必要に応じて、ケイ素含有化合物、ゲルマニウム含有化合物と、不活性ガス及び不純物元素を成分として含む化合物のガス等を夫々活性化エネルギーによつて励起し分解して、夫々の活性種を生成し、生成した活性種の夫々を別別に又は適宜混合して基体21の設置してある成膜空間に導入する。こうして成膜空間に導入された前記ケイ素とハロゲンを含む化合物及び前記活性種が共存する雰囲気中に熱エネルギーを作用させ、成膜空間に導入されたケイ素とハロゲンを含む化合物及び活性種に、化学的相互作用を生起せしめ、又は更に促進或いは増幅せしめて、基体21上に堆積膜を形成せしめる。半導体層の層厚は、好ましくは $10^2 \sim 10^4 \text{ \AA}$ とする

が、より好ましくは $3 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3 \text{ \AA}$ の範囲とするのが望ましい。

また、i型の半導体層の層厚は、好ましくは $5 \times 10^2 \sim 10^4 \text{ \AA}$ とするが、より好ましくは $10^2 \sim 10^4 \text{ \AA}$ の範囲とするのが望ましい。

また、本発明の方法は、この例のほか、IC、トランジスタ、ダイオード、光電変換素子等の半導体デバイスを構成するCVD法による $\text{SiO}_2$ 絶縁体膜、部分的に酸化されたSi膜などを形成するのに好適であり、また例えば成膜空間への酸素含有化合物より生成された活性種の導入時期、導入量等を制御することにより層厚方向に酸素濃度の分布をもつたSi膜を形成することができる。あるいは、酸素含有化合物のほかにケイ素含有化合物、ゲルマニウム含有化合物、炭素含有化合物等を必要により適宜組合せることにより、OとこれらSi, Ge, C等との結合を構成単位とする所望する特性の膜体を形成することも可能である。

#### [実施例]

以下に、本発明を実施例に従つてより詳細に説明するが、本発明はこれ等によつて限定されるものではない。

#### 実施例1

第3図に示した装置を用い、以下の如き操作によつてi型、p型及びn型の酸素含有アモルファス堆積膜を形成した。

第3図において、101は成膜空間としての成膜室であり、内部の基体支持台102上に所望の基体103を載置する。

104は基体加熱用のヒーターであり、導線105を介して給電し、発熱せしめる。基体温度は特に制限されないが、本発明方法を実施するにあつては、好ましくは $30 \sim 450^\circ\text{C}$ とするが、より好ましくは $50 \sim 350^\circ\text{C}$ とすることが望ましい。

106乃至109は、ガス供給源であり、酸素含有化合物、及び必要に応じて用いられるケイ素含有化合物、炭素含有化合物、ゲルマニウム含有化合物、水素、ハロゲン化合物、不活性ガス、

不純物元素を成分とする化合物等の数に応じて設ける。これらの原料化合物が標準状態において液状のものを使用する場合には、適宜の気化装置を具備せしめる。図中ガス供給源106乃至109の符合にaを付したのは分岐管、bを付したのは流量計、cを付したのは各流量計の高圧側の圧力を計測する圧力計、d又はeを付したのは各気体流量を調整するためのバルブである。123は活性種を生成する為の活性化室であり、活性化室123の周りには活性種を生成させる為の活性化エネルギーを発生するマイクロ波プラズマ発生装置122を設ける。ガス導入管110より供給する活性種生成用の原料ガスは活性化室123内において活性化し、生じた活性種は導入管124を通じて成膜室101内に導入する。111はガス圧力計である。図中112はケイ素とハロゲンを含む化合物の供給源であり、112の符号に付されたa乃至eは、前述の106乃至109の場合と同様のものを示している。

ケイ素とハロゲンを含む化合物は導入管113

を介して成膜室 101 内に導入する。

117 は熱エネルギー発生装置であつて、例えば通常の電気炉、高周波加熱装置、各種熱体等を用いることができる。

熱エネルギー発生装置 117 からの熱は、矢印 116、119 の向きに流れているケイ素とハロゲンを含む化合物及び活性種等に作用し、作用されたケイ素とハロゲンを含む化合物及び活性種が相互的に化学反応する事によつて基体 103 の全体あるいは所望部分に酸素含有アモルファス堆積膜を形成せしめる。図中 120 は排気バルブ、121 は排気管である。

先ず、ポリエチレンテレフタレートフィルム製の基体 103 を支給台 102 上に載置し、排気装置（不図示）を用いて成膜室 101 内を排気し、約  $10^{-6}$  Torr に減圧した。第 1 表に示した基体温度で、ガス供給源 106 を用いて  $O_2$  ガス（He で 10 vol % に希釈）150 SCCM、あるいはこれと  $PH_3$  ガス又は  $B_2H_6$  ガス（何れも 1000 ppm 水素ガス希釈）40 SCCM とを混合したガスをガス導入管

110 を介して活性化室 123 に導入した。活性化室 123 内に導入した  $O_2$  ガス等をマイクロ波プラズマ発生装置 122 により活性化せしめて活性化酸素等とした。次いで導入管 124 を通じて活性化酸素等を成膜室 101 に導入した。また他方、供給源 112 より  $SiF_4$  ガスを導入管 113 を経て、成膜室 101 へ導入した。次いで、成膜室 101 内の圧力を 0.4 Torr に保ちつつ、熱エネルギー発生装置により成膜室 101 内を 210 °C に保持して、ノンドープのあるいはドーピングされた酸素含有アモルファス堆積膜（膜厚 700 Å）を形成した。成膜速度は  $25 \text{ Å} / \text{sec}$  であつた。

次いで、得られたノンドープのあるいは p 型の各試料を蒸着槽に入れ、真空度  $10^{-5}$  Torr でクシ型の AI ギャップ電極（ギャップ長 250 μ、巾 5 mm）を形成した後、印加電圧 10 V で暗電流を測定し、暗導電率  $\sigma_d$  を求めて、各試料の膜特性を評価した。結果を第 1 表に示した。

#### 実施例 2 ～ 4

各実施例において、活性種生成用の原料ガス

として  $O_2$  ガス（He で 10 Vol % に希釈）と、 $Si_2F_6$  ガス、 $Ge_2H_6$  ガス及び  $C_2H_6$  ガスのそれぞれとを、使用比率 1 : 9 で用い、それらを活性化室に導入して活性種を生成し、得られた活性種を成膜室 101 に導入した以外は、実施例 1 と同様にして、酸素含有アモルファス堆積膜を形成した。得られた試料の暗導電率を測定し、その結果を第 1 表に示した。

第 1 表

項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
活性種生成用の原料ガス	$O_2 / He$	$O_2 / He / Si_2F_6$	$O_2 / He / Ge_2H_6$	$O_2 / He / C_2H_6$
基体温度 (°C)	210	220	210	210
$\sigma_d$ (ノンドープ) $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	$4.8 \times 10^{-4}$	$4.3 \times 10^{-4}$	$7.8 \times 10^{-4}$	$5.2 \times 10^{-4}$
$\sigma_d$ (B <sup>+</sup> -ドープ) $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	$6.7 \times 10^{-3}$	$6.8 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-3}$
$\sigma_d$ (P <sup>+</sup> -ドープ) $(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	$5.3 \times 10^{-3}$	$7.5 \times 10^{-3}$	$3.8 \times 10^{-3}$	$5.7 \times 10^{-3}$

第1表から、本発明の方法によつて層形成をおこなうと、電気特性に優れ、且つドーピングが十分に行なわれた酸素含有アモルファス堆積膜が得られることがわかる。

#### 実施例5～8

各実施例において $O_2$ ガスの代りに、各々 $H_2SiOSiH_3$ ガス、 $H_2GeOOGeH_3$ ガス、 $CO_2$ ガスおよび $OF_2$ ガスを用いた以外は実施例1と同様にして酸素含有アモルファス堆積膜を形成した。

かくして得られた酸素含有アモルファス堆積膜は電気的特性に優れ、またドーピングが十分に行なわれた堆積膜であつた。

#### 実施例9

第4図に示す装置を使い、以下の如き操作によつて第1図に示した如き層構成のドラム状電子写真用像形成部材を作成した。

第4図において、201は成膜室、202はケイ素とハロゲンを含む化合物供給源、206はガス導入管、207はモーター、208は第3図の104と同様に用いられる加熱ヒーター、209、210

要に応じて $PH_3$ 、 $B_2H_6$ 等の不純物ガスも活性化室219内に導入して活性化して、成膜室201に導入することもできる。次いで成膜室201内の内圧を1.0 Torrに保ちつつ、熱エネルギー発生装置218により成膜室201内を200℃に保持した。

A形シリンダー基体211はヒーター208により220℃に加熱、保持し、回転させた。排ガスを排気バルブ212の開口を適宜に調整して排気した。

感光層13は前述のようにして形成したが、中間層12の形成の場合は、感光層13の形成に先立つて導入管217-1より $Si_2F_6$ 、 $O_2$ ( $Si_2F_6:O_2=1:10^{-6}$ )、 $He$ 及び $B_2H_6$ (容量%で $B_2H_6$ が0.2%)の混合ガスを活性化空間に導入し、その他は感光層13の形成と同様にして成膜した。得られた中間層の層厚は $2 \times 10^3 \text{ \AA}$ であつた。

#### 比較例1

$SiF_4$ ガスと $Si_2H_6$ ガス、 $O_2$ ガス、 $He$ ガス及び $B_2H_6$ ガスの各ガスを使用して成膜室201と同様の構成の成膜室を用意して13.56 MHzの高周波

は吹き出し管、211はA形シリンダー、212は排気バルブを示している。また、213乃至216は第1図中106乃至109と同様の原料ガス供給源であり、217-1はガス導入管である。

成膜室201にA形シリンダー基体211をつり下げ、その内側に加熱ヒーター208を備え、モーター207により回転できる様にした。218は熱エネルギー発生装置であつて、例えば通常の電気炉、高周波加熱装置、各種熱体等を使用することができる。

まず、供給源202より $SiF_4$ ガスを導入管206を経て、成膜室201へ導入した。

一方、導入管217-1より $Si_2H_6$ ガスと $O_2$ ガスと $H_2$ ガスの各ガスを活性化室219内に導入した。導入された $Si_2H_6$ ガス、 $O_2$ ガス、および $H_2$ ガスに、活性化室219において、マイクロ波プラズマ発生装置220により、プラズマ化等の活性化処理を施し、水素化けい素活性種、活性酸素、活性化水素とし、それらの活性種を導入管217-2を通じて、成膜室201内に導入した。この際必

装置を備え一般的なプラズマCVD法により、第1図に示す層構成の電子写真用像形成部材を形成した。

実施例9及び比較例1で得られたドラム状の電子写真用像形成部材の製造条件と性能を第2表に示した。

第 2 表

項 目	実施例	実施例 9	比較例 1
ケイ素とハロゲンを含む原料ガス		$\text{SiF}_4$	
活性種生成用の原料ガス		$\text{Si}_2\text{F}_6/\text{O}_2/\text{He}$	
ケイ素とハロゲンを含む原料ガスの導入量		200 SCCM	
活性種の導入量		100 SCCM	
原料ガスポンペからの導入量			$\text{SiF}_4$ 200 SCCM $\text{Si}_2\text{H}_6$ 100 SCCM $\text{O}_2$ ( $\text{Si}_2\text{H}_6:\text{O}_2=1:10^3$ ) $\text{He}$ 100 SCCM
成膜室内圧		1.0 Torr	1.0 Torr
基体温度		220 °C	
成膜室温度		200 °C	
成膜速度		22 Å/sec	5 Å/sec
RF 放電パワー			1.5 W/cm <sup>2</sup>
感光層 13 の膜厚		24 μ	24 μ
ドラム状の電子写真用像形成部材 10 本中の平均画像欠陥の数		1 個	15 個

第 2 表 ( 続き )

項 目	実施例	実施例 9	比較例 1
周方向受容電位むら		± 9 V	± 30 V
母 静		± 14 V	± 35 V
備 考		本発明方法による実施例	従来からのプラズマ CVD による例 基体温度…250 °C

## 実施例 10

酸素化合物として  $\text{O}_2$  ガスを用い第 4 図の装置を用いて、第 2 図に示した PIN 型ダイオードを作製した。

まず、1000 Å の ITO 膜 22 を蒸着したポリエチレンナフタレートフィルム 21 を支持台に載置し、 $10^{-6}$  Torr に減圧した後、実施例 1 と同様に導入管 13 から  $\text{SiF}_4$  ガスを成膜室 101 内に導入した。また  $\text{Si}_2\text{H}_6$  ガス、 $\text{PH}_3$  ガス (1000 ppm 水素ガス希釈) の夫々を活性化室 123 に導入し、活性化した。次いでこの活性化されたガスを導入管 124 を介して成膜室 101 内に導入し、成膜室内の圧力を 0.3 Torr、温度を 220 °C に保つて p 型ドーピングされた n 型  $\alpha\text{-Si}(\text{H}, \text{X})$  膜 24 (膜厚 700 Å) を形成した。

次いで、 $\text{PH}_3$  ガスの導入を停止した以外は n 型  $\alpha\text{-Si}(\text{H}, \text{X})$  膜の場合と同一方法でノンドープの  $\alpha\text{-Si}(\text{H}, \text{X})$  膜 25 (膜厚 5000 Å) を形成した。

次いで、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  ガスと共に  $\text{O}_2$  ガス、 $\text{B}_2\text{H}_6$  ガス

(1000 ppm 水素ガス希釈) を用いた以外は n 型と同じ条件で B でドーピングされた p 型酸素含有  $\alpha\text{-Si}(\text{H}, \text{X})$  膜 26 (膜厚 700 Å) を形成した。更に、この p 型膜上に真空蒸着により膜厚 1000 Å の A 電極 27 を形成し、PIN 型ダイオードを得た。

かくして得られたダイオード素子 (面積 1 cm<sup>2</sup>) の I-V 特性を測定し、整流特性及び光起電力効果を評価した。結果を第 3 表に示した。

また、光照射特性においても、基体側から光を導入し、光照射強度 AM1 (約 100 mW/cm<sup>2</sup>) で、変換効率 8.5% 以上、開放電圧 0.94 V、短絡電流 9.9 mA/cm<sup>2</sup> が得られた。

## 実施例 11 ~ 13

各実施例において、酸素化合物として  $\text{O}_2$  ガスの代わりに、 $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$  ガス、 $\text{H}_3\text{GeOGeH}_3$  ガス、 $\text{CO}_2$  ガス又は  $\text{OF}_2$  ガスを用いた以外は実施例 6 と同様にして実施例 10 で作成したのと同様の PIN 型ダイオードを作製した。この試料に就いて整流特性及び光起電力効果を評価し、結果を第 3 表に示した。

項 目	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
活性層生成用の原料ガス	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> ・H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> GeO <sub>2</sub> ・H <sub>2</sub>	OF <sub>2</sub>
基 体 温 度 (°C)	220	220	210	210
ダイオードの 整流比 (*1)	4.1×10 <sup>3</sup>	5.8×10 <sup>3</sup>	3.7×10 <sup>3</sup>	4.6×10 <sup>3</sup>
ダイオードのn値 (*2)	1.18	1.21	1.32	1.26

\*1 電圧1Vでの順方向電流と逆方向電流の比

\*2  $p-n$ 接合の電流式  $J = J_s \left\{ \exp\left(\frac{qV}{nRT}\right) - 1 \right\}$  に於ける  $n$  値 (Quality Factor)

特開昭61-248418 (13)

第3表から、本発明の方法を用いると従来法による場合と比べて良好な光学的・電気的特性を有する  $a-Si(H, X, O)$  PIN型ダイオードが得られることが判つた。

## 〔発明の効果の概略〕

本発明の堆積膜形成法によれば、形成される膜に所望される電気的、光学的、光導電的及び機械的特性が向上し、しかも高速成膜が可能となる。また、成膜における再現性が向上し、膜品質の向上と膜質の均一化が可能になると共に、膜の大面积化に有利であり、膜の生産性の向上並びに量産化を容易に達成することができる。更に、励起エネルギーとして比較的低いエネルギーを用いることができるので、耐熱性に乏しい基体上にも成膜できる、低温処理によつて工程の短縮化を図れるといった効果が発揮される。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法を用いて製造される電子写真用像形成部材の構成例を説明するための模式図である。

第2図は、本発明の方法を用いて製造されるPIN型ダイオードの構成例を説明するための模式図である。

第3図及び第4図はそれぞれ実施例で用いた本発明の方法を実施するための装置の構成を説明するための模式図である。

10…電子写真用像形成部材

11…支持体

12…中間層

13…感光層

21…基 体

22、27…薄膜電極

24… $n$ 型半導体層25… $i$ 型半導体層26… $p$ 型半導体層

28…導 線

101、201…成膜室

112、202…ケイ素とハロゲンを含む化合物供給源

123、219…活性化室

106、107、108、109、213、214、215、216…

ガス供給源

103、211…基 体

117、218…熱エネルギー発生装置

102…基体支持台

104、208…基体加熱用ヒーター

105…導 線

110、113、124、206、217-1、217-2…導入管

111…圧力計

120、212…排気バルブ

121…排気管

122、220…活性化エネルギー発生装置

209、210…吹き出し管

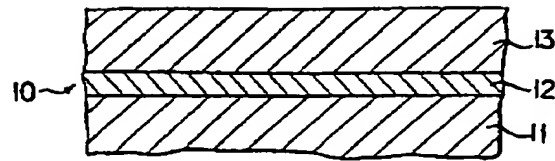
207…モーター

特許出願人 キヤノン株式会社

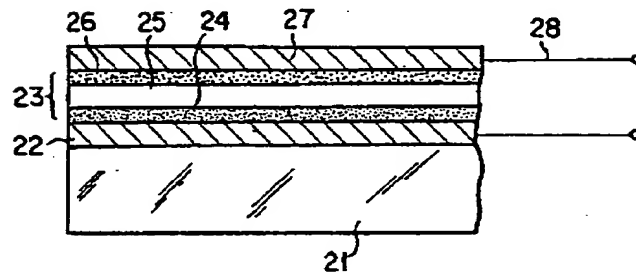
代 理 人 弁理士 萩 上 豊 規



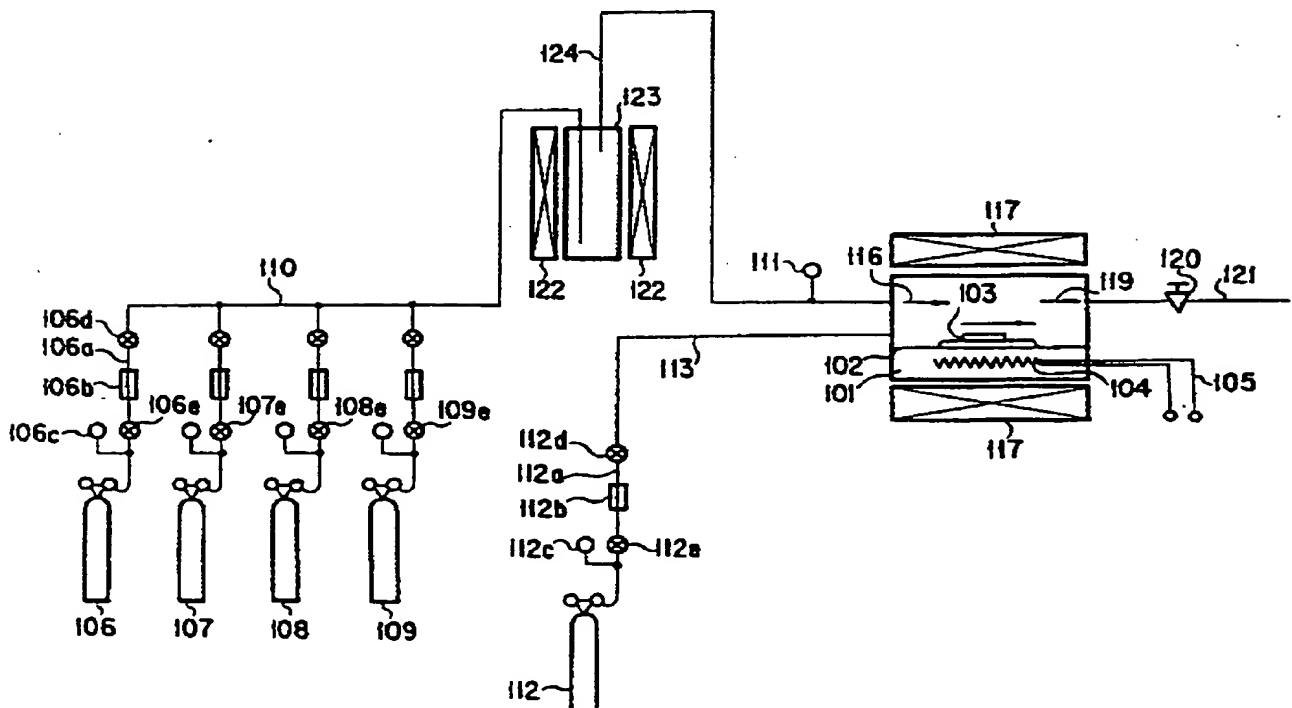
第 1 図



第 2 図



第 3 図





第 4 図

